

DOCKET NO.: 220041US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Akihiro TORITANI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/05864

INTERNATIONAL FILING DATE: August 30, 2000

FOR: POYMER PARTICLE PRODUCTION METHOD

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NO

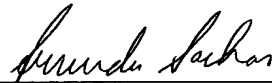
11-246743

DAY/MONTH/YEAR

31 August 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/05864. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

10/0653

30.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月31日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第246743号

出 願 人
Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社

JP 00/05864

EJU

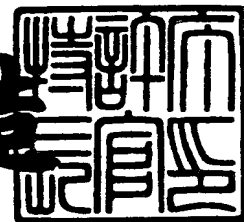
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3080807

【書類名】 特許願
 【整理番号】 J79689A1
 【提出日】 平成11年 8月31日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C08C 3/00
 【発明の名称】 重合体の製造方法
 【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 大竹事業所内

【氏名】 鳥谷 明弘

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 大竹事業所内

【氏名】 松村 浩二

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106493

【弁理士】

【氏名又は名称】 松富 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706795

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス（A）に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を得る重合体の製造方法において、

重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が 40 mm^2 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、

次いで、得られたスラリー溶液を $60\sim100^\circ\text{C}$ に保ち、凝固したグラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項 2】 凝析工程及び／または固化工程の前の段階で、 50°C 以上のガラス転移温度（ T_g ）を有する硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加することを特徴とする請求項 1 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 3】 凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー粉砕工程を、凝析工程と固化工程の間に行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 4】 スラリー粉砕工程が、 $10000\sim500000\text{ /s}$ の剪断速度でスラリー溶液を粉砕する条件で行われることを特徴とする請求項 3 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 5】 ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス（A）に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を得る重合体の製造方法において、

重合体ラテックス（A）を凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、

次いで、凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー粉砕工程と、

さらに、スラリー粉砕工程で得られたスラリー溶液を60～100℃に保ち、グラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項6】 凝析工程及び／または固化工程の前の段階で、50℃以上のガラス転移温度（ T_g ）を有する硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加することを特徴とする請求項5に記載の重合体の製造方法。

【請求項7】 凝析工程における攪拌槽内スラリー中のグラフト重合体固形分濃度が20～30重量%であることを特徴とする請求項5または6に記載の重合体の製造方法。

【請求項8】 スラリー粉砕工程が、10000～500000/sの剪断速度でスラリー溶液を粉砕する条件で行われることを特徴とする請求項5ないし7のいずれかに記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、乳化重合で得られた重合体ラテックスから、粉体特性の優れた重合体粒子を生産性良く製造する方法に関し、さらに詳しくは、嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少なく、塩化ビニル樹脂等の耐衝撃改質剤に最適な粉体特性を有する重合体粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

乳化重合で得られる重合体ラテックスから重合体粒子を得る方法として、安定状態にあるラテックスに酸または塩等を加えて重合体を凝固させ、凝固物を含むスラリーとし、その後、脱水、乾燥を行い、粉末状の重合体粒子を得る方法が一般的に行われている。

この凝固工程に要求されることは、凝固以降の工程における凝固物の滞留、閉塞などのトラブルを防ぎ、安定した工業生産を行えるような粉体特性の優れた重合体粒子を生成させることである。

【0003】

特に凝固工程での粒子の粒度分布は重要であり、粗粒子が多いとライン内や乾燥機内での滞留、閉塞等のトラブルの原因になるだけでなく、製品中に混入して、後に続く加工時の分散不良や成形外観の悪化等を引き起こす場合もある。一方、微粒子が多いと粉塵発生により作業環境の悪化や脱水性の低下が起こったり、貯蔵中の粉同士の固結、すなわちブロッキング現象や、流動性の低下が起こったりして、工程の生産安定性だけでなく、製品の品質にも影響を及ぼしかねない。特に、ゴムを含む重合体ラテックスは粗粒子を発生しやすいため、このような問題を解決するのが困難であった。

【0004】

また、粒子の高比重については、高比重が低い粒子は、粒子内が粗であるために粒子の強度が不十分で、凝固工程後の各工程で破壊されて微粉を生じたり、製品として得られた後も、かさ高いために輸送コストを増大させたりした。さらに、貯蔵中に微粉を生じてブロッキング現象を起こす等、製品の品質にも影響を及ぼす場合があり、工業的に非常に問題があった。

【0005】

これらの問題を解決するために、緩凝析により重合体ラテックスから粗粒子と微粒子がともに少ないシャープな粒度分布を有する重合体粒子を回収する方法（特公平3-51728号公報、特開平5-320221号公報）や、分散媒に不溶でかつ重合体の貧溶媒である有機溶媒液体を加えて攪拌することにより球状の重合体粒子を得る方法（特開昭62-149726号公報、特開昭62-115032号公報）等が提案されている。

これらの技術により、ゴム状重合体でも粒度分布が狭く粉体特性の優れた重合体粒子が得られるようになった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前者の方法では重合体ラテックスを凝固させるのに用いる凝固剤の量を減らすため、凝固槽内で生成する重合体粒子は大量の水分を含むものとなり、これを脱水、乾燥するためには設備、エネルギーの面でコストがかかるという問題があった。また、後者の方法では、ポリマーの種類によっては該重合体

のゴム部に有機溶媒が浸透してしまうため、大量の有機溶媒を用いないと粉体特性の優れた重合体粒子が得られないなどの欠点があり、環境汚染を引き起こす可能性があった。また、仮に有機溶媒を完全に回収、再利用することができたとしても、そのためには膨大な設備投資が必要であり、コストの点で問題があった。

昨今、環境に負荷をかけず、かつ、コスト競争力のある製造法の開発が工業的に非常に重要になってきている。従来の方法はこれらの点で満足できるものではなかった。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、有機溶剤等を使用せず、通常の攪拌槽等の比較的安価な設備で、工程通過性および粉体特性の優れた粒子、すなわち嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少ない粒子を、急速凝固させて得る方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、凝析工程において嵩比重が高い粉体特性を有するグラフト重合体粒子を得るためには、重合体ラテックスを攪拌槽内に、吐出部断面積がある程度大きな浸漬ノズルから低線速度で吐出して凝固剤と接触させ、グラフト重合体を急速凝固させスラリー溶液を得て、次いでそのスラリー溶液を固化する方法が有効であることを見いだした。

さらに、粗粒子と微粒子がともに少なく、工程通過性および粉体特性のより優れた粒子を得るためには、凝析工程で得られたスラリー溶液を、固形分濃度が高く粗粒子のないクリーム状の状態にすることが重要であることを見いだした。

【0009】

すなわち第一の発明の要旨は、ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス（A）に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を得る重合体の製造方法において、重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が 40 mm^2 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させ、

グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、次いで、得られたスラリー溶液を 60～100℃に保ち、凝固したグラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする重合体の製造方法に存する。

また、第二の発明は、ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス (A) に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を得る重合体の製造方法において、重合体ラテックス (A) を凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、次いで、凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー粉碎工程と、さらに、スラリー粉碎工程で得られたスラリー溶液を 60～100℃に保ち、グラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする重合体の製造方法に存する。

上記第一および第二の発明において、凝析工程及び／または固化工程の前の段階で、50℃以上のガラス転移温度 (T_g) を有する硬質非弾性重合体ラテックス (B) を添加することが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる重合体ラテックス (A) は、ゴム状重合体に、少なくともメチルメタクリレートを含む硬質重合体形成性単量体を、乳化重合法でグラフト重合して得られるラテックスである。このようなラテックスであれば制限はないが、本発明は特に、ゴム状重合体 60～90 重量% に対して、40～10 重量% の硬質重合体がグラフト重合されたグラフト重合体の製造に効果がある。

ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体 (SBR)、ブタジエン-ブチルアクリレート共重合体、ポリブチルアクリレート、ポリ 2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体、ブチルアクリレート-スチレン共重合体等であって特に制限はない。

このゴム状重合体にグラフト結合させる硬質重合体形成性単量体成分としては、メチルメタクリレートが必須成分であり、その他にスチレン、メチルアクリレ

ート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等の他の単量体を含んでいてもよい。メチルメタクリレートは単量体中、33重量%以上含まれていることが好ましい。

【0011】

グラフト重合体を製造する際に使用される乳化剤としては、オレイン酸、ステアリン酸、ロジン酸、アルキルコハク酸等のカルボン酸のナトリウム塩やカリウム塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられ、通常の乳化重合で使用される乳化剤が使用できる。

【0012】

凝固剤は通常使用されるものを使用でき特に制限はないが、重合体ラテックス(A)の乳化剤がカルボン酸塩の乳化剤の場合は、硫酸、塩酸等の強酸が好ましい。重合体ラテックス(A)の乳化剤がアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の酸に強い乳化剤の場合は、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩が使用されることが好ましい。

使用する凝固剤の量は、重合体ラテックス(A)を急速凝固させるために必要な量である。乳化剤がカルボン酸塩で、凝固剤として酸を使用する場合は、攪拌槽内のpHが好ましくは2.5以下、さらに好ましくは1.5以下となるように添加されることが好ましい。pHがこの範囲であれば、ほとんどのカルボン酸塩系乳化剤はその乳化力を失い、グラフト重合体を急速凝固させることができる。金属塩を凝固剤として使用する場合は、硫酸アルミニウム等の3価の金属塩であれば、グラフト重合体100重量部に対して1~5重量部、酢酸カルシウム等の2価の金属塩であれば、重合体100重量部に対して3~10重量部の量が添加されることが好ましい。

【0013】

本発明において、重合体ラテックス(A)は、攪拌槽内に、吐出部断面積が 40mm^2 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、吐出される。

攪拌槽は連続式、バッチ式のいずれでも使用でき、攪拌翼を備えた1基かまた

は2基以上の攪拌槽からなるものが使用できる。攪拌装置はプロペラ翼、タービン翼、パドル翼、三方後退翼（ファウドラ翼）、ディスク翼等の攪拌翼を使用した回転攪拌翼が一般に用いられ、邪魔板等の補助攪拌装置を併用してもよい。回転攪拌翼を使用する場合、攪拌は攪拌翼先端が $400 \sim 6000 \text{ mm/s}$ の周速で回転する条件で行われることが好ましい。 400 mm/s 未満の周速で攪拌すると、攪拌が不十分で重合体ラテックス（A）と凝固剤が十分に混合せず、未凝固物や微粉の発生につながるし、 6000 mm/s を超えると、ノズル吐出部付近の重合体ラテックス（A）が拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下、湿粉水分率の増加がみられ好ましくない。

【0014】

攪拌槽に設ける浸漬ノズルは、吐出部断面積が 40 mm^2 以上のものであれば、その形状に特に制限はない。例えば、重合体ラテックス吐出専用に使われる単管構造型のものや、2重管以上の多重管型で重合体ラテックス（A）と凝固剤水溶液をそれぞれの吐出部から吐出できるようなもの等を使用できる。ノズル吐出部の形状は、単に管の側面に穴を開けたものでもよいし、吐出部から出た重合体ラテックス（A）を槽内の流れ方向に導くための側管を設けたものでもよい。浸漬ノズルは生産規模にあわせて1本または2本以上の任意の本数を設けることができる。このようなノズルは、攪拌槽上部から液相内に浸漬する方法や、槽壁面や槽底面から液相内に導入する方法等で設置される。

【0015】

ノズル吐出部の断面積は 40 mm^2 以上であることが必要であって、 40 mm^2 未満のノズルを使用すると、ノズルが閉塞しやすくなるため長期の安定生産が難しくなり、さらに吐出部断面積が小さいと生産規模に応じて複数のノズルを設置することが必要となるので、設備コストの点からも好ましくない。

また、浸漬ノズルは、その吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられることが重要である。例えば、三方後退翼等の回転攪拌翼で攪拌され、回転軸を中心とする円の円周方向の流れが主流である攪拌槽においては、吐出方向がその円の接線方向と平行で、かつ回転軸の回転方向と同じ向きになるようにノズルが設けられる。吐出方向が攪拌槽内の流れと異なる向きになるようにノズル

ルが設けられると、ノズルが閉塞しやすくなり、生成する粒子も微細で嵩比重が低いものとなり好ましくない。

ノズルが設けられる浸漬深さは攪拌槽の形状や攪拌方法によって異なり、特に制限されるものではないが、攪拌槽内において比較的液流の変動が小さい場所に吐出面が設置されることが好ましい。例えば、攪拌翼を用いて攪拌する場合には、翼回転部から深さ方向にある程度離れた位置が好ましい。翼回転部に近い位置に設けると、ノズル吐出部周辺のスラリー流速が大きいために吐出部付近の重合体ラテックス（A）が拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下がみられ、また、吐出部付近を攪拌翼が通過する時に瞬間的にスラリーの流れが変動してノズル閉塞の原因となるためである。

【0016】

重合体ラテックス（A）はこのように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口線速度が通常 $50 \sim 350 \text{ mm/s}$ の速度となるように、好ましくは $100 \sim 250 \text{ mm/s}$ の速度となるように吐出される。線速度が 350 mm/s を超えると、ノズル吐出部付近の重合体ラテックスが拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下、湿粉水分率の増加がみられ好ましくない。また、線速度が 50 mm/s 未満では、浸漬ノズルから安定に重合体ラテックスを吐出することが難しくなり、ノズルの閉塞を引き起こす可能性がある。

一方、凝固剤はあらかじめ攪拌槽内に供給されていてもよいし、重合体ラテックスがノズルから吐出されている間に同時に槽内に添加されてもよい。または、重合体ラテックスを槽内に導入するノズルに2重管型のものを使用して、重合体ラテックスと凝固剤を同時にそれぞれの吐出部から連続的に供給する方法でもよい。

【0017】

本発明において、凝析工程と引き続き行われる固化工程におけるスラリーの固形分濃度は、 $20 \sim 30$ 重量%が好ましい。凝析段階において重合体の固形分濃度をこのような範囲とすると、粒子の高密度化と球形化に効果があり、更に固化時に2次凝集が起こるため、微粉の低減にも有効である。凝析時の固形分濃度を 20% 未満とすると凝析段階での粒子の高密度化、球形化、固化段階での2次凝

集等の効果が低下し、粉体特性の優れた重合体粒子を得ることが困難となる。

凝析温度の設定については重合体の種類により異なるため一概には規定できないが、30～60℃で行うことが好ましい。60℃を超える高温で凝析を行うと、凝析時に粗粒子が多量に発生することがあり、製品の品質や凝析工程以降の工程の生産性を低下させる原因となる。一方30℃未満では、微粉が多量に発生し、製品の品質や凝析工程以降の工程の生産性を低下させる原因となる。

【0018】

上述した凝析工程で得られたスラリー溶液は、次いで60～100℃に保持され、凝固したグラフト重合体は固化する。この場合の温度は、凝析工程でのスラリー温度より高温であることが好ましい。また、ここでは攪拌槽の液温が60～100℃に保持されることが重要であるが、より好ましくは、まず60～80℃で保持され、その後80～100℃に加熱される2段階以上の温度設定条件下で行われる。この場合、固化工程の最終温度は80℃以上に設定することが好ましい。最終温度が80℃未満の条件で固化工程を行うと、粒子の2次凝集が起これにくくなり微粉が多く湿粉水分率の高い粒子が得られ、その後の脱水、乾燥工程でのエネルギーコストが増加し生産性が悪化する。また、最終製品も微粒子が多く嵩比重の低いものとなり、流動性が悪く、ブロッキングしやすいものになってしまう。

【0019】

また本発明においては、少なくとも固化工程を行う前の段階でグラフト重合体ラテックス（A）に硬質非弾性重合体のラテックス（B）を添加することが好ましい。さらには、凝析工程も硬質非弾性重合体のラテックス（B）の存在下で行うことがより好ましい。

具体的には、攪拌槽中にあらかじめ硬質非弾性重合体のラテックス（B）を添加しておく方法、重合体ラテックスがノズルから吐出されている間に同時に攪拌槽内に連続的に添加または断続的に添加する方法等が挙げられる。または、凝析工程の後、固化工程を行う直前にスラリー中にこの硬質非弾性重合体のラテックス（B）を添加してもよい。特に好ましい方法としては、重合体ラテックスがノズルから吐出されている間に同時に攪拌槽内に連続的に添加または断続的に添加

する方法である。

このように硬質非弾性重合体のラテックス (B) を添加すると、攪拌槽内での高濃度スラリーの混合状態が改善されるだけでなく、添加した硬質非弾性重合体がグラフト重合体粒子の表面に被覆し、得られる重合体粒子の流動性や耐ブロッキング性等の粉体特性を向上させることができる。

【0020】

使用する硬質非弾性体重合体は、その T_g が 50°C 以上を有するものが適している。 T_g が 50°C 未満のものでは、凝析工程で硬質非弾性重合体粒子同士が凝集し、重合体粒子表面に十分に被覆されず、粉体特性の向上が望めない。またその添加部数は、重合体 100 重量部に対して固形分として 1.0～5.0 重量部の範囲が好ましい。添加部数が 1.0 重量部未満では凝析粒子表面への被覆が不十分で、重合体粒子の流動性、耐ブロッキング性の向上が十分ではない場合があり、5.0 重量部を超えると凝析段階で大量の微粉を生成し、重合体粒子の粉体特性が低下する場合がある。

【0021】

ここで硬質非弾性重合体ラテックス (B) は、 50°C 以上の T_g を有するものであれば 1 段重合体でも多段重合体でもよく、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレートやエチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、スチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等のモノマーからなるものが挙げられ、特に好ましくはメチルメタクリレート、ブチルアクリレート、スチレンからなる重合体のラテックスである。

【0022】

得られるグラフト重合体粒子中の粗粒子をさらに効率よく低減するためには、凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー粉碎工程を、凝析工程と固化工程の間に行うことが好ましい。

このスラリー粉碎工程では、スラリー溶液中のグラフト重合体粒子のうち主に粗粒子のみを選択的に粉碎し、微粒子を粉碎しないことが好ましい。具体的には $700\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒子を選択的に粉碎し、 $100\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子をほとんど

粉碎しないことが好ましい。このような条件でスラリー溶液を粉碎することによって、スラリー溶液中のグラフト重合体粒子の粒径分布を制御することができ、その結果、得られる重合体粒子を、粉体特性の優れた粒子、すなわち嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少ない粒子とすることができる。

【0023】

このようにスラリー溶液を粉碎する方法としては、公知の粉碎装置を使用して粉碎することができるが、一定の粒径以上の粒子を主に粉碎するソフト粉碎機を用いてスラリー溶液を粉碎することが好ましく、例えば、図1および図2に示すコマツゼノア（株）製ディスインテグレータを使用することが好ましい。

この図1および図2に示すソフト粉碎機は、基台の上部に設けられた粉碎機本体1と、この粉碎機本体1の後部の軸受機構2に支持された回転軸3にカップリング4を介して接続されたモータ5とからなっている。粉碎機本体1は、図2に示すように、ケーシング本体6の内部で回転軸3を中心として回転するインペラ7と、回転軸3の先端に取り付けられてケーシング本体6の吸込路14側でインペラ7と一体に回転する破砕羽根車8と、ケーシング本体6の吸込路14内にボルトで固定された中間ケース9と、この中間ケース9の内周面側に破砕羽根車8の背面との間にわずかな隙間を形成して固定された格子状固定刃10と、同様に中間ケース9の内周面と破砕羽根車8との間に設けられたシュラウドリング11と、ケーシング本体6の吸込路14の上流側に設けられかつボルトで中間ケース9に固定される吸込ケーシング12と、この吸込ケーシング12の上部を貫通し、かつ先端が破砕羽根車8の前面にわずかな隙間を設けて配置された切刃13とから主に構成されている。インペラ7はスラリー送液用のインペラであり、必ずしも必要ではなく、使用する場合でも、スラリーの破砕に影響のない形状のものをを用いるのが好ましい。

このようなソフト粉碎機を使用することによって、スラリー溶液中の $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子をほとんど粉碎せずに、 $700\mu\text{m}$ 以上の粗粒子を選択的に粉碎—することができる。

【0024】

スラリー粉碎工程は、 $10000\sim 500000/\text{s}$ の剪断速度でスラリー溶

液を粉砕する条件で行われることが好ましい。剪断速度が $10000/s$ 未満では、ゴムを含有するグラフト重合体を急速凝固した際に生じる強固な粗粒子の破砕が困難となる場合があり、剪断速度が $500000/s$ を超えると微粉が多量に発生する場合がある。

ここで剪断速度 S は、下記式(1)により求めることができる。

$$S = |V_1 - V_2| / D \cdots (1)$$

式(1)中、 V_1 はある流路において、剪断力を加える手段が移動する線速度で、 V_2 は剪断力を加える手段と相対峙して流路を形成する手段の線速度である。 D は前記流路の幅である。

例えば、図1および図2に示したソフト粉砕機を使用する場合には、例えば V_1 は破砕羽根車8の先端の線速度、 V_2 はシュラウドリング11の内壁の線速度(この場合、 $V_2 = 0$)、 D は破砕羽根車8の先端とシュラウドリング11の内壁の間隔である。または、 V_1 は破砕羽根車8の先端の線速度、 V_2 は切刃13の線速度(この場合、 $V_2 = 0$)、 D は破砕羽根車8の先端と切刃13の間隔である。

上記の式(1)は装置の形状と運転条件を規定するための指標である。実際にスラリー溶液にかかる剪断速度を特定することは困難であるため、ソフト粉砕機等の粉砕装置の運転条件を、 $10000 \sim 500000/s$ の剪断速度でスラリー溶液を粉砕する条件とすることが好ましい。

【0025】

このようなスラリー粉砕工程を凝析工程と固化工程の間に行う限りにおいては、凝析工程では、必ずしも、重合体ラテックス(A)を、攪拌槽内に、吐出部断面積が 40mm^2 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50 \sim 350\text{mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させる必要はなく、任意の大きさの吐出部断面積を有する浸漬ノズルを、任意の吐出方向で攪拌槽内に設けることができ、またノズル出口の線速度にも制限はない。さらには、重合体ラテックス(A)を浸漬ノズルから吐出させずに、攪拌槽の上方から滴下してもよい。

しかしながら、スラリー粉砕工程を凝析工程と固化工程の間に行い、かつ、凝

析工程において、重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が 40 mm^2 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させることによって、より粉体特性に優れたグラフト重合体粒子を得ることができ、好ましい。

【0026】

スラリー粉砕工程を凝析工程と固化工程の間に行う場合にも、少なくとも固化工程を行う前の段階でグラフト重合体ラテックス（A）に 50°C 以上のガラス転移温度（ T_g ）を有する硬質非弾性重合体のラテックス（B）を添加することが好ましい。さらには、凝析工程時に硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加して、凝析工程も硬質非弾性重合体ラテックス（B）の存在下で行うことが好ましい。

また、凝析工程での攪拌槽内の重合体固形分濃度が $20\sim30$ 重量%であることが好ましい。

【0027】

このような製造方法によれば、微粒子が少なく嵩比重の高い優れた粉体特性を有するグラフト重合体粒子を得ることができる。また、凝固以後の各工程において、凝固物の滞留や凝固物による閉塞等のトラブルが起こらず、安定した工業生産を行うことができる。さらに、有機溶媒を使用したり特殊な設備を必要とすることなく、既存の装置を用いて、低いコストで優れた粉体特性を有する重合体粒子が得られる。

このような製造方法で得られたグラフト重合体は、塩化ビニル樹脂等の耐衝撃改質剤に特に最適な粉体特性を有する。

【0028】

【実施例】

実施例中、「部」、「%」と示したのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を表す。

【実施例 1】

1. ゴム状重合体（E1）の製造

脱イオン水200部、スチレン22部、1, 3-ブチレンジメタクリレート0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.2部、ジイソピロピルベンゼンヒドロパーオキサイド0.3部、牛脂脂肪酸カリウム1.5部、デキストローズ0.2部を重合槽（攪拌機付耐圧反応容器）内に仕込み、窒素置換をしてから攪拌を開始し、その後1, 3-ブタジエン78部を仕込んだ。

次いで、昇温を開始し、内温が43℃の時点で硫酸第1鉄七水和物0.003部および脱イオン水5部の混合液を窒素圧で重合槽内に圧入し、その後58℃で8時間保持した後、牛脂酸カリウム1.5部を添加した後、冷却し、ゴム状重合体（E1）のラテックス（固形分濃度32%）を得た。

2. グラフト重合体（G1）の製造

重合槽内に、ゴム状重合体（E1）のラテックスを重合体の量として70部となる量仕込み、牛脂酸カリウム1.45部と脱イオン水25部添加し、窒素置換をしてから攪拌を開始した。

次いで昇温を開始し、内温55℃の時点でホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.1部、硫酸ナトリウム1.0部を添加し、さらに昇温を続け、内温62℃の時点で、メチルメタクリレート10.1部、エチルアクリレート2.5部、 α -ブチルヒドロパーオキサイド0.05部を50分かけて滴下し、滴下終了後75℃に内温を保持して60分間重合を行った。次いで、スチレン18.9部と α -ブチルヒドロパーオキサイド0.07部を60分間かけて滴下し、滴下終了後60分間重合（75℃）させた。さらにメチルメタクリレート3.5部と α -ブチルヒドロパーオキサイド0.02部を10分間かけて滴下し、滴下終了後90分間重合（75℃）を行った。水酸化カリウム0.07部を1.5%水溶液で添加した後、冷却し、グラフト重合体（G1）ラテックス（重合体100部、ラテックス中固形分37%）を得た。

【0029】

3. 硬質非弾性重合体（P1）ラテックスの製法

攪拌機付反応容器にアルケニルコハク酸ジカリウム1部とn-オクチルメルカプタン0.003部、メチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート2部を含む蒸留水260部を仕込み、窒素置換後に昇温を開始し、43℃の時点で過硫

酸カリウム 0.15 部を加えて重合を開始させた。重合発熱ピークを確認した後、内温 68℃ でメチルメタクリレート 44 部、ブチルアクリレート 14 部を 90 分かけて滴下し、滴下終了後 2 時間重合を行い、硬質非弾性重合体 (P1) ラテックス (固形分濃度 28%) を得た。得られた硬質非弾性重合体 (P1) は T_g が 69℃ であった。

4. 凝固工程～スラリー粉砕工程～固化工程

内容積 1.5 m³ のオーバーフローの攪拌槽 (凝析槽、内径 1.4 m、翼径 0.9 m のファウドラ翼装着) と、この攪拌槽のオーバーフロー口から配管でその下流に連結されたソフト粉砕機 (コマツゼノア製ディスインテグレータ KD125MS、図 1 および図 2) と、さらにこのソフト粉砕機の下流に連結された 3 m³ オーバーフローの攪拌槽 2 基 (固化 1 槽および固化 2 槽、内径 1.6 m、翼径 1 m のファウドラ翼装着) からなる連続槽型凝固プロセスを使用して、凝固工程、スラリー粉砕工程、固化工程を行った。

この凝析槽には図 3 に示す、内径 r_1 が 80 mm のステンレス製パイプ (底部 14 は閉) からなる導入管 22 に、長さ l_1 が 300 mm、内径 r_2 が 80 mm の側管 23 (吐出部 21 断面積: 5027 mm²) を設けた浸漬ノズル 20 が、槽上面からオーバーフロー口を起点として時計回り (攪拌回転方向と同方向) に 270 度の位置に備えられており、この浸漬ノズル 20 を、導入管 22 が液面 25 に垂直で、吐出部 21 の深さ d_1 が液面 25 から 400 mm になるように設置した。吐出部 21 から底部 24 までの長さ d_2 は 120 mm であった。この際、吐出方向が攪拌槽内の主流な流れ方向の向きになるように吐出部 21 の向きを設定した。

また、凝固剤水溶液を添加するためのノズルを攪拌槽上面からオーバーフロー口を起点として時計回りに 120 度の位置に、硬質非弾性重合体 (P1) ラテックスを添加するためのノズルを同じく 180 度の位置に、それぞれ壁面から 20 cm 隔てた位置に設置してそれぞれ添加した。この 2 つのノズルは液中に浸漬せず、液面上方から滴下により添加した。

凝固剤には 0.835% 硫酸水溶液 (DSA) を使用し、各槽の温度を凝析槽 / 固化 1 槽 / 固化 2 槽 = 37 / 70 / 85℃ に設定、凝析槽、固化 1 槽、2 槽の

各攪拌回転数を 110 rpm (攪拌翼先端周速 5180 mm/s) に設定し、グラフト重合体 (G1) を上記浸漬ノズル 20 を用いて 4000 kg/hr (ラテックス線速度 = 221 mm/s) で、DSA を 2667 kg/hr [ラテックス / DSA = 1.5 / 1 (凝析槽内重合体固形分濃度 22.2 %)] で、更に 2 倍に希釈した硬質非弾性重合体 (P1) ラテックスを 211 kg/hr (グラフト重合体ラテックス (G1) 中の MBS 重合体 100 部に対して固形分換算で 2 部) となるように添加速度を設定して凝析槽内に連続添加し、連続凝固を行った。

【0030】

ソフト粉砕機として使用したコマツゼノア製ディスインテグレータ (型式 KD 125MS) の運転条件は、破砕羽根車 8 の回転数を 1750 rpm とし、格子状固定刃 10 は目開きが 1.5 mm のものを用いた。

なお、この際のソフト粉砕機の剪断力を加える手段の剪断速度 (S) は各位置において次の通りであった。

- ① 切刃 13 と破砕羽根車 8 の間 (間隙 0.15 mm) の最も回転軸 3 に近い位置

$$S = 34200 / s$$

- ② 切刃 13 と破砕羽根車 8 の間 (間隙 0.15 mm) の最も外周に近い位置

$$S = 97700 / s$$

- ③ 破砕羽根車 8 とシュラウトリング 11 の間 (間隙 0.15 mm)

$$S = 97700 / s$$

- ④ 格子状固定刃 10 と破砕羽根車 8 の間 (間隙 0.05 mm) の最も回転軸 3 に近い位置

$$S = 102600 / s$$

- ⑤ 格子状固定刃 10 と破砕羽根車 8 の間 (間隙 0.05 mm) の最も外周に近い位置

$$S = 293200 / s$$

【0031】

定常状態になった後、固化 2 槽出口から凝固液スラリーのサンプリングを行った。

この凝固条件での凝固剤量は重合体 100 部に対して 1.5 部であり、凝析槽内の実測 pH は 1.6 であった。

得られた凝固液スラリーは遠心脱水機（田辺上部排出型 O-20 型）で脱水処理（1800 rpm：3 分間）した後、熱風温度を 70℃ に設定したバッチ式流動乾燥機を用いて乾燥し、得られた粒子の粒度分布を測定した。また得られた粒子のうち 20 メッシュパス（ $\leq 840 \mu\text{m}$ ）分の粉体特性を測定した。

これらの重合体粒子の諸特性を表 1 に示した。表 1 に示したように、得られた粉体は、粗粉量が少なく、粉体の嵩比重が 0.4 g/cc 以上であり、流動性にも優れていた。

なお、粒度分布の測定には日本工業規格（JIS 第 408 号）によって規定されている評価機器を用いて行った。また、重合体粒子の嵩比重測定は JIS-K-6721 に基づいて行い（単位： g/cm^3 ）、粒子の流動性はこの嵩比重測定器に重合体粒子 80 g を入れ、ダンパーを取り外して単位時間当たりの粒子流出量（単位： g/s ）を測定した。

【0032】

〔実施例 2〕

実施例 1 で用いた装置に、凝析槽から固化 1 槽の間にバイパスラインを設け、ソフト粉砕機を使用せずに凝固を行い、凝析槽の温度を 33℃ とした以外は、実施例 1 と全く同様の方法で凝固工程および固化工程を行った。得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した結果を表 1 に示す。

粗粉の量が増えたものの、嵩比重は 0.44 g/cm^3 と非常に高い粉が得られた。

【0033】

〔実施例 3〕

ラテックス投入用の浸漬ノズルを使用せず、その代わりにラテックスを凝析槽の液面上方から滴下する方法で投入した以外は、実施例 1 と全く同様の方法で凝固工程および固化工程を行った。得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した結果を表 1 に示す。

粉体の嵩比重は若干下がったものの、粗粉量は極めて少なかった。

【0034】

[比較例 1]

実施例 1 で用いた装置に、凝析槽から固化 1 槽の間にバイパスラインを設け、ソフト粉砕機を使用せずに凝固を行う事、さらにラテックス投入用の浸漬ノズルを使用せず、その代わりにラテックスを凝析槽の液面上方から滴下する方法で投入する事とし、その他の条件は、実施例 1 と全く同様の方法で凝固を行った。

得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。得られた粉体特性データを表 1 に示す。

粗粉の量は極めて多く、さらに嵩比重も不十分であった。

【0035】

[比較例 2]

ラテックス投入用の浸漬ノズルの側管 13 の内径 r_2 を 50 mm (吐出部 11 断面積: 1963 mm^2) に変更する以外は、実施例 1 と全く同様にして、凝固を行った。

この時、ラテックスの線速度は、 556 mm/s であった。得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した結果を表 1 に示す。

得られた粉体は、実施例 1 で得られた粉体に比較して嵩比重が低下していた。

【0036】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
重合体ラテックス の添加法	浸漬 ノズル	浸漬 ノズル	滴下	滴下	浸漬 ノズル
浸漬ノズル断面積 (mm^2)	5027	5027	—	—	1963
ラテックス線速度 (mm/s)	221	221	—	—	556
ソフト粉砕機 (ディスインテグレート)	使用	使用せず	使用	使用せず	使用
硬質非弾性体ラテックス (B) の添加量 (部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
凝析槽内のグラフト重合体 固形分濃度 (%)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
凝析温度 ($^{\circ}\text{C}$)	37	33	37	37	37
乾粉粒度 分布	$>840\mu\text{m}$ (%)	3	2	25	3
	$\leq 100\mu\text{m}$ (%)	10	12	10	16
嵩比重 (g/cm^3)	0.42	0.45	0.37	0.35	0.35
粉体流動性 (g/s)	3.0	3.2	2.5	2.2	2.3

表 1 中、硬質非弾性体ラテックスの添加量は、グラフト重合体ラテックス (G 1) 中の MBS 重合体 100 部に対する固形分換算の部数で示した。

【0037】

【発明の効果】

—以上説明したように本発明の製造方法によれば、微粒子が少なく嵩比重の高い優れた粉体特性を有するグラフト重合体粒子を得ることができる。また、凝固以後の各工程において、凝固物の滞留や凝固物による閉塞等のトラブルが起こらず

、安定した工業生産を行うことができる。さらに、有機溶媒を使用したり特殊な設備を必要とすることなく、既存の装置を用いて、低いコストで優れた粉体特性を有する重合体粒子が得られる。

本発明の製造方法で得られたグラフト重合体は、塩化ビニル樹脂等の耐衝撃改質剤に特に最適な粉体特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のスラリー粉砕工程で使用されるソフト粉砕機の一例を示す側面図である。

【図 2】 図 1 のソフト粉砕機の側面断面図である。

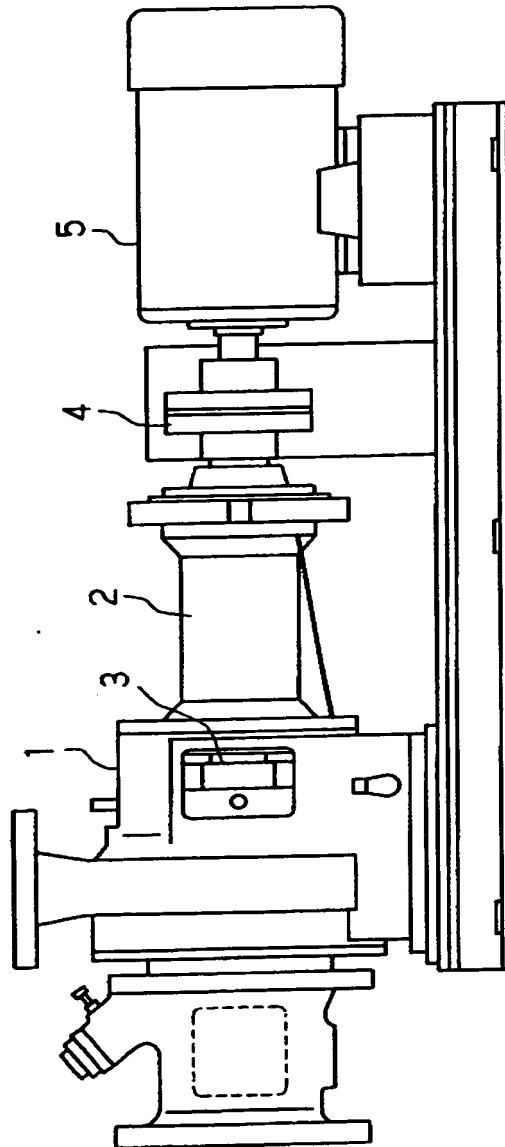
【図 3】 本発明の実施例 1 で用いたラテックス投入用の浸漬ノズルを示す概略図である。

【符号の説明】

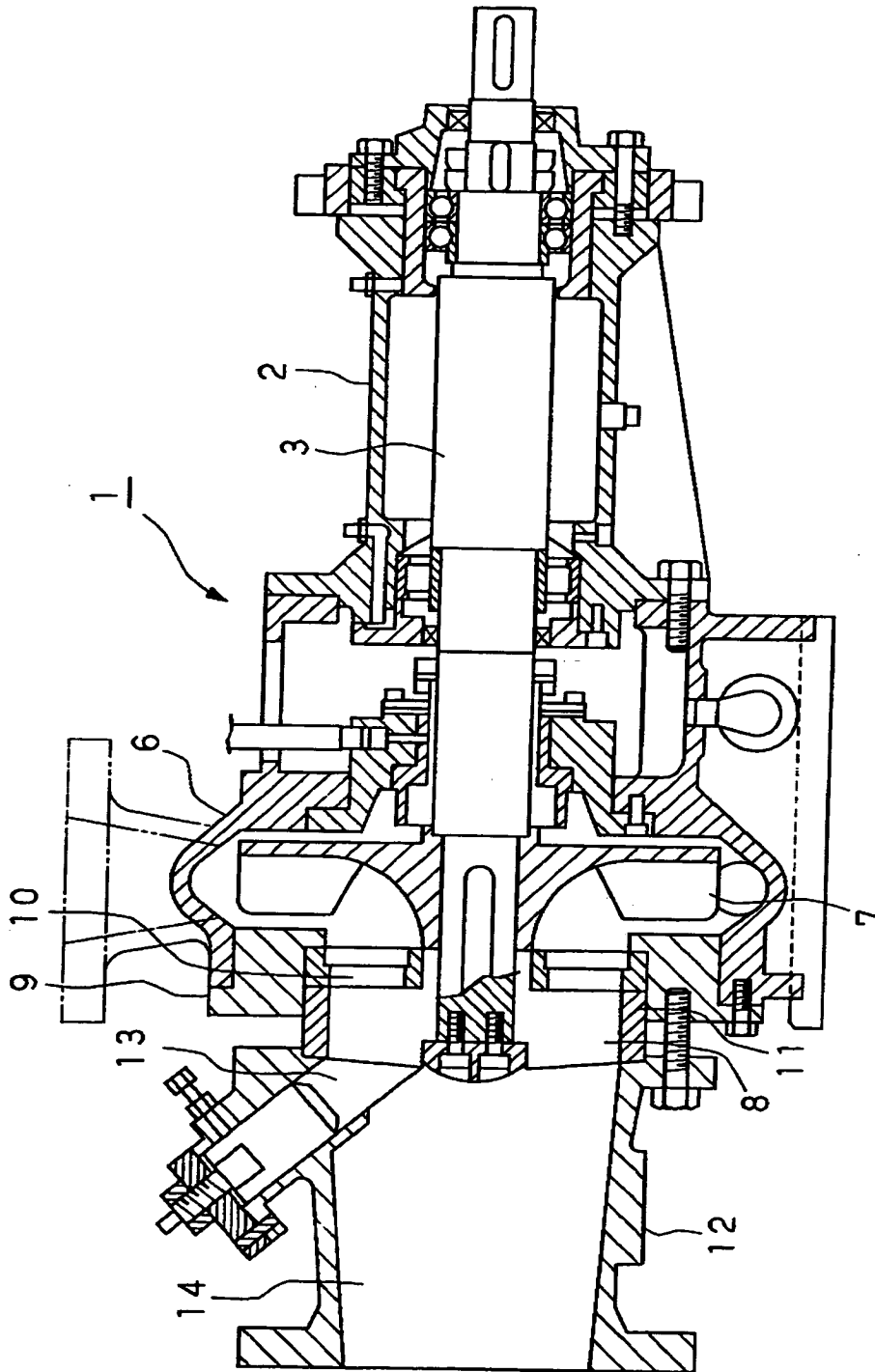
2 0 …浸漬ノズル、 2 1 …吐出部

【書類名】 図面

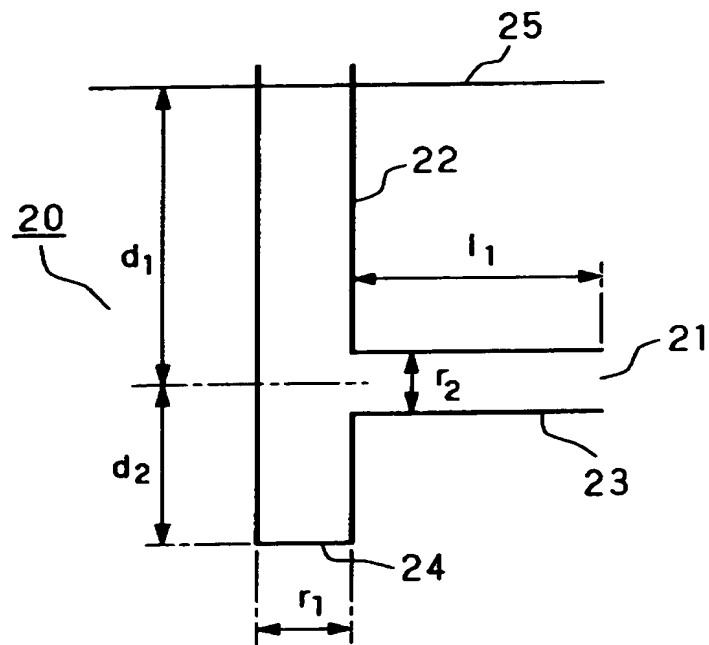
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合体ラテックスから、嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少なく粉体特性の優れた重合体粒子を生産性良く製造する。

【解決手段】 重合体ラテックス (A) を、攪拌槽内に、吐出部 2 1 断面積が 40 mm^2 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズル 2 0 から、ノズル 2 0 出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、次いで、得られたスラリー溶液を $60\sim100^\circ\text{C}$ に保ち、凝固したグラフト重合体を固化させる固化工程とを有する重合体の製造方法である。凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー粉碎工程を、凝析工程と固化工程の間に行うことにより、より優れた粉体特性を有する重合体粒子を製造できる。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第246743号
受付番号	59900845947
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 9月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目6番41号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106493
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	松富 豊
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
氏 名	三菱レイヨン株式会社

